

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-026397

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

C25D 15/02

C08K 9/02

C08L101/00

F25C 1/12

(21)Application number : 06-034527

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1994

(72)Inventor : MAEDA TOSHIYUKI
SAITO MICHIO

(30)Priority

Priority number : 05113309 Priority date : 14.05.1993 Priority country : JP

(54) SUBSTRATE MATERIAL HAVING HIGHLY DURABLE AND WATER-REPELLENT COMPOSITE PLATED FILM, ITS PRODUCTION AND ICE TRAY

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a substrate material having an excellently durable, highly water-repellent composite plated film and an ice tray using this material, and to provide a method for producing them.

CONSTITUTION: The production method of this substrate material comprises that a composite plated film is formed by depositing fine fluorinated pitch particles having $\leq 2\mu\text{m}$ average particle diameter or depositing the fluorinated pitch particles together with fine fluorine compound particles having $\leq 2\mu\text{m}$ average particle diameter on the surface of the substrate material in an electroplating solution, and thereafter, heat-treating the composite plated film at 150 to 350° C. At this time, the electroplating solution contains a surfactant having cationic properties at the pH of the plating solution and is obtained by dispersing the fine fluorinated pitch particles having $\leq 2\mu\text{m}$ average particle diameter or dispersing the fine fluorinated pitch particles together with the fine fluorine based compound particles having $\leq 2\mu\text{m}$ average particle diameter. Thus, the substrate and ice tray, each of which is provided with the composite plated film having a $\geq 120^\circ$ of contact angle measured by the liquid-drop method using water, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3306606

[Date of registration] 17.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3306606号
(P3306606)

(45) 発行日 平成14年 7 月24日 (2002. 7. 24)

(24) 登録日 平成14年 5 月17日 (2002. 5. 17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
C 2 5 D 15/02		C 2 5 D 15/02	H
			F
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
F 2 5 C 1/12		F 2 5 C 1/12	Z

請求項の数12(全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-34527	(73) 特許権者	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成6年3月4日(1994. 3. 4)	(72) 発明者	前田 俊之 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(65) 公開番号	特開平7-26397	(72) 発明者	斉藤 道雄 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内
(43) 公開日	平成7年1月27日(1995. 1. 27)	(74) 代理人	100065215 弁理士 三枝 英二 (外4名)
審査請求日	平成12年11月20日(2000. 11. 20)	審査官	鈴木 正紀
(31) 優先権主張番号	特願平5-113309	(56) 参考文献	特開 平4-329897 (J P, A)
(32) 優先日	平成5年5月14日(1993. 5. 14)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材およびその製造法ならびに製氷板

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径2 μ m以下のフッ化ビッチ微粒子を分散含有しており、150～300℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が135度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【請求項2】 メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径2 μ m以下のフッ化ビッチ微粒子を分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子を共析する複合メッキ被膜を形成させた後、150～300℃の温度で複合メッキ被膜を熱処理することを特徴とする、水による液滴法での接触角が135度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜の製造方法。

【請求項3】 平均粒径2 μ m以下のフッ化ビッチ微粒子を分散含有しており、150～300℃の温度で熱処理

2

後の水による液滴法での接触角が135度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた製氷板。

【請求項4】 平均粒径2 μ m以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体微粒子、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子およびフッ化黒鉛微粒子の少なくとも1種とを分散含有しており、150～350℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【請求項5】 メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径2 μ m以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオ

10

ロブロビレン共重合体微粒子、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子およびフッ化黒鉛微粒子の少なくとも1種とを分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子とポリテトラフルオロエチレン微粒子、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロビレン共重合体微粒子、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子およびフッ化黒鉛微粒子の少なくとも1種とを共析する複合メッキ被膜を形成させた後、150～350℃の温度で複合メッキ被膜を熱処理すること

10

【請求項6】平均粒径2μm以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2μm以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロビレン共重合体微粒子、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子およびフッ化黒鉛微粒子の少なくとも1種とを分散含有しており、150～350℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた製氷板。

20

【請求項7】平均粒径2μm以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2μm以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子とを分散含有しており、150～350℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【請求項8】メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径2μm以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2μm以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子とを分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子とポリテトラフルオロエチレン微粒子とを共析する複合メッキ被膜を形成させた後、150～350℃の温度で複合メッキ被膜を熱処理すること

30

【請求項9】平均粒径2μm以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2μm以下のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロビレン共重合体微粒子とを分散含有しており、150～300℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

40

【請求項10】メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径2μm以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2μm以下のテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロビレン共重合体微粒子とを分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子とテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロ

50

レン共重合体微粒子とを共析する複合メッキ被膜を形成させた後、150～300℃の温度で複合メッキ被膜を熱処理することを特徴とする、水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜の製造方法。

【請求項11】平均粒径2μm以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2μm以下のテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子とを分散含有しており、150～340℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【請求項12】メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径2μm以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2μm以下のテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子とを分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子とテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子とを共析する複合メッキ被膜を形成させた後、150～340℃の温度で複合メッキ被膜を熱処理することを特徴とする、水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、撥水性、潤滑性、離水性などに優れたフッ化ビッチ微粒子を共析させた高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材、その製造方法およびその様な高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた製氷板に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、フッ化黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などのフッ素化合物は、自己潤滑性、低摩擦性、撥水性、非粘着性などに優れている。この様なフッ素化合物の微粒子を金属とともに析出させて、その優れた固有の性質と金属の性質とを併せ持つ複合メッキ被膜を形成することが行なわれている。

【0003】本発明者らは、上記の様なフッ素化合物に代えてフッ化ビッチを使用する場合には、撥水性がより改善された複合メッキ被膜が得られることを見出した(特開平4-329897号公報参照)。しかしながら、この方法により得られる複合メッキ被膜においても、その表面の撥水性は、最善の状態でも、水による液滴法での接触角として100～125度程度であり、満足すべき撥水性を備えているとはいえない。

【0004】また、特開平4-283268号公報は、低分子量のPTFE粒子を使用する複合メッキにより、高撥水性のメッキ被膜を形成することを提案している。しかしながら、この方法により得られたメッキ被膜は、高撥水性という特性の再現性に乏しく、また仮に初期撥水性に優れていたとしても、常温で空气中に放置した場

台には、経時的に撥水性が著しく低下するという欠点がある。

【0005】一方、鮮魚類、生鮮食料品などの氷詰めなどに用いられる氷の製造装置は、通常内部の冷媒によって外表面を低温にした製氷板の表面に散水することにより、付着した水を氷結させて氷とするものである。製造された氷の製氷容器からの離氷性を改善するために、従来は、製氷板の表面を加熱したり、或いは散水される水の中にエチレングリコールなどの薬剤を混入したりしている。そして、離氷性をさらに一層改善するために、上記の様な高度の撥水性、離氷性などを有するPTFEなどのフッ素系樹脂を金属表面にコーティングする方法；家庭用の冷蔵庫内に用いられる移動式の製氷容器にあっては、フッ素系樹脂などの撥水性の高い樹脂を成型した製氷容器を用いる方法なども行なわれている。

【0006】しかしながら、PTFEなどの樹脂コーティング層は、フッ素系樹脂の熱伝導率が金属の300分の1程度と低いこと、樹脂自体の強度が低いので、耐久性を得るために膜厚を厚くする必要があることなどの理由から、製氷板の熱伝達速度を低下させ、製氷効率を著しく低下させる欠点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、耐久性に優れ、表面エネルギーがより低く、撥水性がより高い複合メッキ被膜およびその製造方法を提供することを主な目的とする。

【0008】さらに、本発明は、製氷効率を低下させることなく、離氷性により優れた製氷板を提供することをも、目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記の様な従来技術の問題点に鑑みて、鋭意研究を進めた結果、基板材上にフッ化ビッチ微粒子を分散含有する複合メッキ被膜を形成させた後、特定の温度で熱処理を行なう場合には、驚くべきことに、複合メッキ被膜表面の撥水性（水の液滴法による）は、135度以上となり、測定限界であるとされている145度を上回る場合もあることを見出した。

【0010】また、製氷板上にこの複合メッキ被膜を形成する場合には、高い撥水性により示されるその低表面エネルギーのために、離氷性が大幅に改善され、またその金属成分に由来する高い熱伝導性のために、製氷効率も著しく向上することを見出した。

【0011】さらに、フッ化ビッチ微粒子とともに、フッ化黒鉛、PTFE、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）およびテトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（FEP）の少なくとも1種の微粒子を分散含有する複合メッキ被膜を形成させた後、上記と同様にして特定の温度で熱処理を行なう場合には、複合メッキ被

膜表面の撥水性（水の液滴法による）は、120度以上に改善されることを見出した。そして、この様な2種以上の微粒子を分散含有する複合メッキ被膜を備えた基板材も、やはり製氷板として優れた性能を発揮することを見出した。

【0012】即ち、本発明は、下記の複合メッキ被膜を備えた基板材、その製造方法および製氷板を提供するものである；

1. 平均粒径2 μm 以下のフッ化ビッチ微粒子を分散含有しており、150～300℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が135度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【0013】2. メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径2 μm 以下のフッ化ビッチ微粒子を分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子を共析する複合メッキ被膜を形成させた後、150～300℃の温度で複合メッキ被膜を熱処理することを特徴とする、水による液滴法での接触角が135度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜の製造方法。

【0014】3. 平均粒径2 μm 以下のフッ化ビッチ微粒子を分散含有しており、150～300℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が135度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた製氷板。

【0015】4. 平均粒径2 μm 以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体微粒子、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子およびフッ化黒鉛微粒子の少なくとも1種とを分散含有しており、150～350℃の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【0016】5. メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径2 μm 以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径2 μm 以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体微粒子、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子およびフッ化黒鉛微粒子の少なくとも1種とを共析する複合メッキ被膜を形成させた後、150～350℃の温度で複合メッキ被膜を熱処理することを特徴とする、水による液滴法での接触角が120度以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜の製造方法。

【0017】6. 平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体微粒子、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子およびフッ化黒鉛微粒子の少なくとも1種とを分散含有しており、 $150\sim350^\circ\text{C}$ の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が 120° 以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた製水板。

【0018】7. 平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子とを分散含有しており、 $150\sim350^\circ\text{C}$ の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が 120° 以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【0019】8. メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のポリテトラフルオロエチレン微粒子とを分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子とポリテトラフルオロエチレン微粒子とを共析する複合メッキ被膜を形成させた後、 $150\sim350^\circ\text{C}$ の温度で複合メッキ被膜を熱処理することを特徴とする、水による液滴法での接触角が 120° 以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜の製造方法。

【0020】9. 平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のテトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体微粒子とを分散含有しており、 $150\sim300^\circ\text{C}$ の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が 120° 以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【0021】10. メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のテトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体微粒子とを分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子とテトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体微粒子とを共析する複合メッキ被膜を形成させた後、 $150\sim300^\circ\text{C}$ の温度で複合メッキ被膜を熱処理することを特徴とする、水による液滴法での接触角が 120° 以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜の製造方法。

【0022】11. 平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のフッ化ビッチ微粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子とを分散含有しており、 $150\sim340^\circ\text{C}$ の温度で熱処理後の水による液滴法での接触角が 120° 以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜を備えた基板材。

【0023】12. メッキ液のpHにおいてカチオン性を示す界面活性剤を含み且つ平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のフッ

化ビッチ微粒子と平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下のテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子とを分散させた電解メッキ液中で基板材表面にフッ化ビッチ微粒子とテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体微粒子とを共析する複合メッキ被膜を形成させた後、 $150\sim340^\circ\text{C}$ の温度で複合メッキ被膜を熱処理することを特徴とする、水による液滴法での接触角が 120° 以上である高耐久性・高撥水性複合メッキ被膜の製造方法。

【0024】本発明で使用するフッ化ビッチは、例えば、特開昭62-275190号公報に開示されており、ビッチをフッ素ガスを用いてフッ素化することにより得られる。

【0025】一般に、ビッチは、芳香族縮合六員環平面が積層した層構造を有し、かつ六員環平面を構成する芳香族がメチレンなどの脂肪族炭化水素基により架橋した構造を有している。フッ化ビッチの製造原料としては、石油蒸留残渣、ナフサ熱分解残渣、エチレンボトム油、石炭液化油、コールタールなどの石油系又は石炭系重質油を蒸留して沸点 200°C 未満の低沸点成分を除去したビッチ、さらにこのビッチを熱処理および/または水添処理したものなどが例示される。より具体的には、フッ化ビッチの製造原料としてのビッチには、例えば、等方性ビッチ、メソフェーズビッチ、水素化メソフェーズビッチ、石油系又は石炭系重質油を蒸留して低沸点成分を除去した後生成するメソフェーズ球体からなるメソカーボンマイクロビーズなどが含まれる。

【0026】フッ化ビッチは、例えば、上記の原料ビッチとフッ素とを $0\sim350^\circ\text{C}$ 程度で反応させることにより得られる。フッ化ビッチの製造方法としては、より具体的には、次の様な方法が挙げられる。

【0027】(1) 原料ビッチとフッ素ガスとを $0\sim350^\circ\text{C}$ 程度の温度で直接反応させる方法。

【0028】ビッチとフッ素ガスとを反応させる際の好ましい温度は、ビッチの軟化点以下の温度である。反応時のフッ素ガス圧は、特に限定されるものではないが、一般的に $0.07\sim1.5$ 気圧の範囲内にある。この反応において、フッ素ガスはそのまま用いてもよく、或いは窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオンなどの不活性ガスで希釈して用いてもよい。

【0029】得られたフッ化ビッチは、実質的に炭素原子およびフッ素原子からなり、 F/C 原子比は、例えば、 $0.5\sim1.8$ 程度である。この様なフッ化ビッチは、下記(a)、(b)、(c)および(d)の特性を示す。

【0030】(a) 粉末X線回折において、 $2\theta=13^\circ$ 付近に最大強度のピークを示し、 $2\theta=40^\circ$ 付近に前記ピークよりも強度の小さいピークを示す。

【0031】(b) X線光電子分光分析において、 $290.0\pm1.0\text{eV}$ にCF基に相当するピークおよび2

92.5±0.9 eV付近にCF₂基に相当するピークを示し、CF基に相当するピークに対するCF₂基に相当するピークの強さの比が、0.15～1.5程度である。

【0032】(c)真空蒸着によって膜を成形することができる。

【0033】(d)30℃における水に対する接触角が141°±8°である。

【0034】前記(1)のフッ化ビッチは、白色乃至黄白色もしくは褐色の固体であり、耐水性、耐薬品性に優れ、非常に安定な化合物である。

【0035】さらに、フッ化ビッチは、透明樹脂状の形態でも得られる。この様な透明樹脂状のフッ化ビッチは、例えば、フッ化ビッチをフッ素ガス含有雰囲気下、0.1～3℃/分程度、好ましくは0.5～1.5℃/分程度の昇温速度で250～400℃程度まで昇温し、所定時間、例えば、1～18時間程度、好ましくは6～12時間程度反応させることにより得られる。得られた透明樹脂状のフッ化ビッチは、例えば、次のような特性を示す。

【0036】F/C:1.5～1.7

光透過率(250～900nm):90%以上

分子量:1500～2000

軟化点:150～250℃

本発明においては、さらに、上記のフッ化ビッチ微粒子の少なくとも一部(最大限90%程度まで)を平均粒径2μm以下のPTFE微粒子、FEP微粒子、PFA微粒子およびフッ化黒鉛微粒子の少なくとも1種により代替することができる。この場合には、撥水性は若干低下するものの、代替物を適宜選択することにより、耐久性、摺動性、防汚性、耐焦げ付き性などが向上するという利点を得られる。フッ化ビッチ微粒子の一部をこれらの材料で代替する場合にも、その粒径、複合メッキ被膜中での微粒子としての配合量、複合メッキ被膜の形成方法などに実質的な変化はないので、以下においては特に必要でない限り、フッ化ビッチ微粒子を代表例として説明する。

【0037】本発明における共析複合メッキの形成には、製氷板などとして用いられる金属などの基板材の表面にマトリックス金属を析出させ得る公知の無電解メッキ法および電解メッキ法を採用することができる。また、使用するメッキ液についても、各種の公知の組成のメッキ液のいずれをも使用できる。より具体的には、例えば、特開昭49-27443号公報、特開願4-329897号公報などに開示されているメッキ手法に準じて、フッ化ビッチ微粒子をメッキ金属塩の水溶液中に分散させ、基板板上にマトリックス金属とともにフッ化ビッチ微粒子を共析させて、非金属であるフッ化炭素化合物の固有の性質とマトリックスである金属の性質とを併せ持った複合メッキ被膜を形成させれば良い。

【0038】メッキ浴中では塩の形態で用いられ、複合メッキ被膜中のマトリックスとなる金属としては、例えば、ニッケル、銅、亜鉛、スズ、鉄、鉛、カドミウム、クロム、貴金属類およびそれらの合金など何れも使用することができる。これら金属を含むメッキ液は、各種の組成のものが公知となっており、本発明では、これらの公知のメッキ液のいずれをも用いることができる。

【0039】本発明において、複合メッキ被膜を形成するためのメッキ液(以下複合メッキ液という)に添加するフッ化ビッチ微粒子の粒径は、特に限定されるものではないが、複合メッキ被膜全体の膜厚よりも大きい場合には、摩擦によりメッキ面から粒子が脱落するので、メッキ被膜厚よりも小さい微粒子を使用することが望ましい。本発明による複合メッキ被膜の厚さは、基板材の材質、用途および形状、マトリックス金属の種類などにより異なるが、通常1～50μm程度である。従って、フッ化ビッチ微粒子の粒径は、この複合メッキ被膜の厚さをも考慮して定めれば良いが、通常平均2μm程度であり、平均1μm以下のものがより好ましい。また、複合メッキ液中および複合メッキ被膜中でのフッ化ビッチ微粒子の分散の均一性を確保するために、30μm以上の粗大粒子を含まないことが望ましい。複合メッキ液中のフッ化ビッチ微粒子の添加量は、特に限定されないが、通常200g/l程度以下、好ましくは1～100g/l程度である。フッ化ビッチ微粒子の一部をPTFE微粒子などで代替する場合にも、その全体としての添加量は、同じである。

【0040】一般に、金属と共析物とからなる複合メッキ被膜においては、共析物の体積分率が大きくなるほど、メッキ層と基材との密着性は低下する。本発明においても、メッキ被膜と基板材との密着性を考慮すれば、複合メッキ被膜中の共析物(フッ化ビッチ微粒子)の体積分率は、60%が限度である。一方、フッ化ビッチ微粒子の体積分率が低すぎる場合には、撥水性の改善が十分に行なわれない。従って、本発明においては、複合メッキ被膜中のフッ化ビッチ微粒子の体積分率は、通常25～50%程度、より好ましくは35～45%程度とする。この共析物の量的な数値は、フッ化ビッチ微粒子と他の微粒子との混合物を使用する場合についても、同様である。

【0041】本発明においては、基板材としては、銅、ステンレス鋼、一般鋼、アルミニウム、アルミニウム合金などの金属、PTFEなどの樹脂類、炭素プレート、黒鉛プレートなどの炭素材などが用いられる。本発明による基板材を調理器具用の部材(例えば天板など)として用いる場合には、熱伝導性が高く、耐熱温度の高い炭素材および金属が好ましい。また、製氷板の基板材として用いる場合には、熱伝導率の高い金属が好ましく、銅板、アルミニウム板、アルミニウム合金板などがさらに好ましい。

【0042】本発明の複合メッキ被膜を形成させるための複合メッキ液では、撥水性が非常に高いフッ化ビッチ微粒子をメッキ液中に均一に分散させ且つ完全に濡れた状態とする必要があるため、界面活性剤を用いる。界面活性剤としては、例えば、水溶性のカチオン系、非イオン系およびメッキ液のpH値においてカチオン性を示す両性界面活性剤を用いることができる。この場合、カチオン系界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩、第2および3アミン類などが挙げられ、非イオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレン系、ポリエチレニミン系、エステル系のものなどが挙げられ、両性界面活性剤としては、カルボン酸系、スルホン系のものなどが挙げられる。特に、分子中にC-F結合を有するフッ素系界面活性剤を用いることが好ましい。

【0043】メッキ液中への界面活性剤の添加量は、フッ化ビッチ微粒子1gに対し、通常1~100mg程度の範囲内であり、より好ましくは1~50mg程度である。

【0044】本発明においては、上記の複合メッキ液に一次光沢剤、二次光沢剤、メッキ被膜着色のための顔料などの公知の添加剤をさらに配合することができる。

【0045】本発明方法により複合メッキ被膜を形成するに際しては、フッ化ビッチ微粒子を均一に分散させるために、複合メッキ液を攪拌しつつメッキ操作を行なうことが好ましい。攪拌方法は特に限定されず、通常の機械的攪拌手段、例えばスクリュース攪拌、マグネチックスターラーによる攪拌などの方法を採用することができる。

【0046】メッキ条件は、基板材の材質、使用する複合メッキ液の種類などに応じて、一般に通常の複合メッキ法において採用されていると同様の範囲の液温、pH値、電流密度などから選択すればよい。

【0047】なお、本発明における複合メッキ被膜は、必ずしも基板材上に直接形成する必要はなく、銅、アルミニウムなどの金属、樹脂類、炭素材などからなる基板材上に公知の下地メッキ層（例えば、ニッケルメッキ、銅メッキなど）を形成した後、複合メッキ被膜を形成しても良い。

【0048】本発明においては、上記の様にして基板材上に形成した複合メッキ被膜を150~350℃の温度範囲内で熱処理することを必須とする。この範囲内で熱処理温度の上限を若干低めとすることが好ましい場合もある。例えば、フッ化ビッチを単独で使用する場合或いはフッ化ビッチとFEPとを併用する場合には、熱処理温度を300℃以下で行うことが好ましい。また、フッ化ビッチとPFAとを併用する場合には、熱処理温度を340℃以下で行うことが好ましい。

【0049】この熱処理により、複合メッキ被膜の耐久性および表面撥水性が著しく改善され、フッ化ビッチ微粒子を単独で共析させる場合には、水による液滴法での

接触角が135度以上にも達し、場合によってはこの方法による測定限界であるとされている145度を超えることもある。また、フッ化ビッチと他の微粒子を併用する場合には、水による液滴法での接触角が120度以上に改善される。この熱処理により、複合メッキ被膜の撥水性が著しく改善される理由は、明確ではないが、複合メッキ被膜自体の熱的改質、界面活性剤の除去（熱分解、蒸発、昇華などによる）による濡れ性の低下もその一因をなしているものと推考される。熱処理時間は、特に限定されるものではないが、通常10~30分間程度行なえば良い。熱処理温度が150℃未満である場合には、十分な処理効果を得るために処理時間を長くする必要があり、一方、350℃を上回る場合には、メッキ被膜が劣化するおそれがある。

【0050】本発明においては、基板材の用途などに応じて、共析成分を選択することができる。例えば、高い耐熱性が要求される場合には、フッ化ビッチとPTFEとの混合系が好適であり、高い撥水性が要求される場合には、フッ化ビッチ単独或いはフッ化ビッチとPTFEおよび/またはFEPとの混合系（フッ化ビッチ含有量を高めたもの）が好適である。さらに、防汚性、耐焦げ付き性、離水性、摺動性などを高めるためには、フッ化ビッチとPTFEおよび/またはFEPとの混合系（PTFEおよび/またはFEPの含有量を高めたもの）が好適である。

【0051】

【発明の効果】本発明により基板材上に形成された複合メッキ被膜は、非金属であるフッ化ビッチの固有の性質とマトリックス金属の固有の性質とを兼ね備えている。より具体的には、この複合メッキ被膜は、先ず、フッ化ビッチに由来する高度の潤滑性、耐摩耗性を有し、さらに特に優れた耐久性および撥水性を発揮する。

【0052】この複合メッキ被膜は、さらに、マトリックス金属に由来する高硬度、高強度、高熱伝導性、高電気伝導性を備え、且つ基板材に対する優れた密着性を発揮する。従って、PTFEなどのフッ素系樹脂のコーティング被膜或いはフッ素樹脂成型品に比べて、本発明による複合メッキ被膜は、強度に優れ、傷付き難く、基板材からも分離し難く、熱伝導性および耐久性にも優れている。

【0053】また、フッ化ビッチ微粒子とPTFEなどの他の微粒子とを併用する場合にも撥水性は若干低下するものの、耐久性は改善され、その他の点では、上記に類似する効果が得られる。

【0054】その結果、本発明による複合メッキ被膜を有する基板材により製氷板を形成する場合には、離水性および製氷効率が大幅に改善され、製氷容器の耐久性が向上する。

【0055】また、本発明による複合メッキ被膜を有する基板材は、撥水性或いは撥水性とともにその他の種々

の優れた特性を利用して、製氷板以外にも、広い範囲の用途における材料として有用である。これら用途の若干を例示すれば、以下の通りである：

—撥油性、防汚性、耐熱焦げ付き性…食器洗い機の内面、洗濯機水槽内面、レンジフード、換気扇、テーブルコンロ天板、テーブルコンロ汁受け皿、オープン皿、焼き肉用鉄板、ロストル、ジンギスカン鍋、フライパン、ごとく、焼き網、ガスコンロ、オープン、電子レンジ、炊飯器、バーベキューコンロ、ホットプレート、鍋、オーブントースター、電気ポット、電磁誘導ヒーター、システムキッチン天板、流し台（シンク）、水栓、混合水栓、ガスパ内外面コートなど。特に、フッ化ビッチ微粒子とPTFEなどの他の微粒子とを併せて分散させた場合に、防汚性、耐熱焦げ付き性などの点でより優れた結果が得られる。

【0056】—結露防止性…浴室内装など。

【0057】—撥水性および防汚性…浴槽

—熱伝導性…排気トップ、熱交換器フィン部、炭素繊維表面コート、炭素材コート、LNG気化器蒸発板、コヒーローラーなど。

【0058】—離型性…金型など。

【0059】—撥水性および離水性…航空機およびヘリコプター用部品、

—摺動性…ガスパルブ内面コートなど。特に、フッ化ビッチ微粒子とPTFEなどの他の微粒子とを併せて分散させた場合に、その効果の改善が著しい。

【0060】

【実施例】以下に参考例（フッ化ビッチ微粒子の製造例）、実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0061】参考例1

軟化点100℃、キノリン不溶分0.2重量%、ベンゼン不溶分30重量%のコールタールビッチに2倍量の水素化アントラセン油を添加し、430℃で90分間加熱した後、減圧下300℃で水素化アントラセン油を除去して、還元ビッチを得た。

【0062】次いで、得られた還元ビッチに窒素ガスを導入して低分子量成分を除去し、450℃で5時間熱重合し、軟化点300℃、キノリン不溶分60重量%、ベンゼン不溶分98重量%、メソフェーズ含有量90重量%以上のメソフェーズビッチを得た。

【0063】得られたメソフェーズビッチ50gを粉碎し、ニッケル製反応容器に仕込み、系内を真空排気し、アルゴンガスで満たした後、フッ素20%およびアルゴ*

*ン80%の混合ガスを70℃で平均流速650cc/分の速度で流通させ、20時間反応させたところ、フッ化ビッチ粒子144gが得られた。元素分析の結果、その組成式は、 $C_7F_{1.3}S_{0.2}NH(C_2H_5)_2N^+(C_2H_5)_2 \cdot Cl^-$ であり、またその平均粒径は10μmであった。

【0064】実施例1

参考例1で得たフッ化ビッチの微粉碎粒子（平均粒径1.3μm）5重量%を下記の組成を有するニッケル電解液に添加した。なお、界面活性剤として第3級パーフルオロアンモニウム塩（商標“メガファックF-150”、大日本インキ化学（株）製、 $(C_8F_{17}SO_2NH(C_2H_5)_2N^+(C_2H_5)_2 \cdot Cl^-)$ ）をフッ化ビッチ1gに対し30.0mgの割合で添加した。

【0065】スルファミン酸ニッケル電解液組成

スルファミン酸ニッケル	350g/l
塩化ニッケル	45g/l
ほう酸	40g/l

次いで、0.5mm×3cm×5cmのニッケル板および銅板をそれぞれ正極および負極として、液温45±5℃、pH4.2、電流密度3または5A/dm²の条件で、スクリー搅拌しつつ膜厚が10μmとなるまで電解メッキを行って、ニッケル—フッ化ビッチ複合メッキ被膜を形成させた。

【0066】得られたニッケル—フッ化ビッチ複合メッキ被膜を有する銅板を真空乾燥した後、250℃で30分間加熱し、その表面（3cm×5cm）について、常温で室内放置1時間後および3ヶ月後に、FACE接触角計（“CA-A型”、協和界面科学（株）製）を用いて液滴法により、水の接触角の測定を行い、その撥水性を調べた。結果を表1に示す。なお、表1には、実施例2～6および比較例1～7の結果を併せて示す。但し、実施例2と4および比較例2以外の比較例については、熱処理後1時間の結果のみを示す。

【0067】比較例1

メッキ被膜の真空乾燥および熱処理を行なわない以外は実施例1と同様にして銅板上にニッケル—フッ化ビッチ複合メッキ被膜を形成した。

【0068】比較例2

平均粒径4μmのテトラフルオロエチレンオリゴマー粒子（セントラル硝子（株）製）を用いて下記の組成を有するニッケル電解液を調製し、下記の条件で0.1mm×30mm×30mmの銅板に複合メッキ被膜（膜厚10μm）を形成した。

【0069】

ニッケル電解液組成

スルファミン酸ニッケル	350g/l
塩化ニッケル	45g/l
ほう酸	40g/l
界面活性剤（商標“メガファックF-150”、大日本インキ化学（株）製）	0.5g/l

15
メッキ条件

pH
温度
陰極電流密度
陽極
攪拌
時間

実施例2

下記の組成を有するウッド浴を用いて、液温25℃、電流密度10A/dm²の条件下に膜厚が2μmとなるまで 10
0.5mm×3cm×5cmのステンレス鋼(SUS304)に対しニッケルメッキ処理を行なった。

【0070】ウッド浴組成

塩化ニッケル 245g/l
塩酸 120g/l

次いで、上記のニッケルメッキステンレス鋼を負極とする以外は実施例1と同様にして、ニッケルメッキステンレス鋼にニッケル-フッ化ビッチ複合メッキ被膜を形成し、熱処理し、被膜の撥水性を調べた。

【0071】実施例3

参考例1で得たフッ化ビッチの微粉砕粒子(平均粒径1.3μm)1.25重量%およびFEP微粒子(平均粒径0.2~0.3μm;ダイキン工業(株)製)5重量%を実施例1で使用したと同様なニッケルメッキ浴に分散させた。この際、フッ化ビッチ1gおよびPTFE1gに対しては、界面活性剤(商標“メガファックF-150”、大日本インキ化学(株)製)をそれぞれ30mgおよび65mgの割合で予め混合しておいた。

【0072】次いで、実施例2と同様にして予め膜厚2μmのニッケルメッキ被膜を形成した0.5mm×3cm×5cmのステンレス鋼板を負極とし、ニッケル板を正極として、液温45±5℃、pH3.8~4.2、電流密度3または5A/dm²の条件で、膜厚が10μmとなるまで電解メッキを行って、ニッケル-フッ化ビッチ-FEP複合メッキ被膜を形成させた。

【0073】得られたニッケル-フッ化ビッチ-FEP複合メッキ被膜を有するステンレス鋼板を熱風乾燥機により250℃で30分間加熱する以外は実施例1と同様に処理して、被膜の撥水性を測定した。

【0074】実施例4

参考例1で得たフッ化ビッチの微粉砕粒子(平均粒径1.3μm)5重量%および低分子量PTFEの微粒子(平均粒径約0.5μm;商標“セフラループV”、セントラル硝子(株)製)1.25重量%を実施例1で使用したと同様なニッケルメッキ浴に分散させた。この際、フッ化ビッチ1gおよびPTFE1gに対しては、界面活性剤(商標“メガファックF-150”、大日本インキ化学(株)製)をそれぞれ30mgおよび65mgの割合で予め混合しておいた。

【0075】得られたニッケルメッキ浴を用いて、実施 50

3.7
43℃
5A/dm²
ニッケル板
超音波
10分間

例2と同様にして予め膜厚2μmのニッケルメッキ被膜を形成したステンレス鋼板に実施例3と同様にしてニッケル-フッ化ビッチ-PTFE複合メッキ被膜を形成させた後、熱風乾燥機により250℃で30分間加熱する以外は実施例1と同様に処理して、被膜の撥水性を測定した。

【0076】実施例5

参考例1で得たフッ化ビッチの微粒子(平均粒径1.3μm)1.25重量%およびPTFE微粒子(粒径2μm以下、ダイキン工業(株)製)5重量%を使用し、且つフッ化ビッチ1gおよびPTFE1gに対して界面活性剤(商標“メガファックF-150”、大日本インキ化学(株)製)をそれぞれ30mgおよび30mgの割合で添加したメッキ浴を使用する以外は実施例1と同様に処理して、実施例2と同様にして予め膜厚2μmのニッケルメッキ被膜を形成したステンレス鋼板上にフッ化ビッチ-PTFE複合メッキ被膜を形成させた。

【0077】得られたニッケル-フッ化ビッチ-PTFE複合メッキ被膜を有するステンレス鋼板を熱風乾燥機により250℃で30分間加熱する以外は実施例1と同様に処理して、被膜の撥水性を測定した。

【0078】実施例6

参考例1で得たフッ化ビッチの微粒子(平均粒径1.3μm)1.25重量%およびPFA微粒子(粒径2μm以下、ダイキン工業(株)製)5重量%を使用し、且つフッ化ビッチ1gおよびPFA1gに対して界面活性剤(商標“メガファックF-150”、大日本インキ化学(株)製)をそれぞれ30mgおよび30mgの割合で添加したメッキ浴を使用する以外は実施例1と同様に処理して、実施例2と同様にして予め膜厚2μmのニッケルメッキ被膜を形成したステンレス鋼板上にフッ化ビッチ-PFA複合メッキ被膜を形成させた。

【0079】得られたニッケル-フッ化ビッチ-PFA複合メッキ被膜を有するステンレス鋼板を熱風乾燥機により250℃で30分間加熱する以外は実施例1と同様に処理して、被膜の撥水性を測定した。

【0080】比較例3

参考例1で得たフッ化ビッチの粉末(平均粒径10μm)を使用する以外は実施例1と同様にしてニッケル-フッ化ビッチ複合メッキ被膜を有する銅板を得た後、熱処理し、その撥水性を調べた。

【0081】比較例4

フッ化ビッチ微粒子に代えて平均粒径1μmのフッ化黒

鉛微粒子を使用する以外は実施例1と同様にしてニッケルーフッ化黒鉛複合メッキ被膜を有する銅板を得た後、熱処理し、その撥水性を調べた。但し、フッ化黒鉛1gに対し界面活性剤の添加量を40mgとした。

【0082】比較例5

フッ化ビッチ微粒子に代えて平均粒径3.5μmのPTFEを使用する以外は実施例1と同様にしてニッケルーPTFE複合メッキ被膜を有する銅板を得た後、熱処理し、その撥水性を調べた。但し、PTFE1gに対し界*

メッキ時電流密度

(A/dm²)

実施例1	3
	5
実施例2	3
	5
実施例3	3
	5
実施例4	3
	5
実施例5	3
	5
実施例6	3
	5
比較例1 (熱処理なし)	3
	5
比較例2	5
	3
比較例3	3
	5
比較例4	3
	5
比較例5	3
	5
比較例6	3
	5
比較例7	3

* 面活性剤の添加量を4.5mgとした。

【0083】比較例6

フッ化ビッチを使用しない以外は実施例1と同様にして銅板に対するニッケルメッキ被膜を形成させた。

【0084】比較例7

ニッケルメッキ被膜を形成しない銅板について撥水性を測定した。

【0085】

【表1】

熱処理後の表面接触角(度)

1時間後	3ヶ月後
144	143
150以上	150以上
145	—
150以上	—
130	130
135	130
130	—
132	—
130	130
135	135
130	130
135	130
108	—
113	—
145	110
122	—
125	—
101	—
94	—
110	—
105	—
57	—
74	—
75	—

【0086】表1に示す結果から、本発明によるフッ化ビッチ共析複合メッキ被膜が極めて優れた撥水性を備えていることが明らかである。

【0087】実施例7

実施例1で得られた2種のニッケル-フッ化ビッチ複合メッキ被覆銅板の表面(3cm×5cm)上に注射器で1ccの蒸留水を静かに滴下し、直径2.1cmの水滴を形成させ、-20℃の製氷室に3時間静置して水滴を氷結させた。次いで、メッキ被覆銅板を製氷室から素早く取出し、17℃の恒温室内に垂直に静置し、水滴の落下(滑落)開始までの時間を測定した。結果を表2に示す。なお、表2には、実施例8～10および比較例8～9の結果をも併せて示す。

【0088】実施例8

実施例3で得られた2種の複合メッキ銅板を用いて実施*

*例7と同様の実験を行った。

【0089】実施例9

実施例5で得られた2種の複合メッキ銅板を用いて実施例7と同様の実験を行った。

【0090】実施例10

実施例6で得られた2種の複合メッキ銅板を用いて実施例7と同様の実験を行った。

【0091】比較例8

比較例6で得たニッケルメッキ銅板について実施例7と同様にして離氷性試験を行なった。

【0092】比較例9

比較例7と同様なニッケルメッキ被膜を有しない銅板について実施例7と同様にして離氷性試験を行なった。

【0093】

【表2】

	メッキ時電流密度	離氷時間
	(A/dm ²)	(秒)
実施例7	3	60
	5	59
実施例8	3	70
	5	71
実施例9	3	62
	5	59
実施例10	3	65
	5	67
比較例8	3	100
	5	105
比較例9	3 (メッキなし)	99

【0094】第2表に示す結果から、本発明によるフッ化ビッチ微粒子含有共析複合メッキ被膜が極めて優れた離氷性を備えていることが明らかである。

【0095】実施例11

0.5mm×3cm×5cmの銅板を負極として使用する以外は実施例1と同様にして電解メッキを行ない、ニッケル-フッ化ビッチ複合メッキ被覆を有する銅板を作成した後、実施例1と同様にして熱処理し、接触角の測定を行なった。この場合にも、実施例1と同様の優れた撥水性および耐久性が得られた。

【0096】実施例12

参考例1で得たフッ化ビッチの微粒子(平均粒径1.3μm)1.25重量%、PTFE微粒子(粒径2μm以下、ダイキン工業(株)製)2.5重量%およびFEP微粒子(粒径0.2～0.3μm、ダイキン工業(株)

製)2.5重量%を使用し、且つフッ化ビッチ1g、PTFE1gおよびFEP1gに対して界面活性剤(商標“メガファックF-150”、大日本インキ化学(株)製)をそれぞれ30mg、30mgおよび65mgの割合で添加したメッキ浴を使用する以外は実施例1と同様にし、実施例2と同様にして予め膜厚2μmのニッケルメッキ被膜を形成したステンレス鋼板上にフッ化ビッチ-PTFE-FEP複合メッキ被膜を形成させた。

【0097】得られたニッケル-フッ化ビッチ-PTFE-FEP複合メッキ被膜を有するステンレス鋼板を熱風乾燥器により250℃で30分間加熱する以外は実施例1と同様に処理して、被膜の撥水性を測定した。

【0098】この場合にも、実施例1と同様の優れた撥水性および耐久性が得られた。

【0099】実施例13

21

参考例1で得たフッ化ビッチの微粒子(平均粒径1.3 μm) 1.25重量%、PTFE微粒子(粒径2 μm 以下、ダイキン工業(株)製) 2.5重量%およびPFA微粒子(粒径2 μm 以下、ダイキン工業(株)製) 2.5重量%を使用し、且つフッ化ビッチ1g、PTFE1gおよびPFA1gに対して界面活性剤(商標“メガファックF-150”、大日本インキ化学(株)製)をそれぞれ30mg、30mgおよび30mgの割合で添加したメッキ浴を使用する以外は実施例1と同様にして、実施*

22

*例2と同様にして予め膜厚2 μm のニッケルメッキ被膜を形成したステンレス鋼板上にフッ化ビッチ-PTFE-PFA複合メッキ被膜を形成させた。

【0100】得られたニッケル-フッ化ビッチ-PTFE-PFA複合メッキ被膜を有するステンレス鋼板を熱風乾燥器により250°Cで30分間加熱する以外は実施例1と同様に処理して、被膜の撥水性を測定した。

【0101】この場合にも、実施例1と同様の優れた撥水性および耐久性が得られた。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C25D 15/02

C08L 101/00

F25C 1/12